

⑫ 公開特許公報(A) 平3-2701

⑮ Int. Cl.⁵
G 02 B 1/10

識別記号 庁内整理番号
A 8106-2H

⑬ 公開 平成3年(1991)1月9日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 反射防止膜を有する光学部材の製造方法

⑯ 特 願 平1-137146

⑰ 出 願 平1(1989)5月30日

⑱ 発 明 者	河 村	一 則	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	ホーヤ株式会社内
⑲ 発 明 者	矢 嶋	英 一	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	ホーヤ株式会社内
⑳ 発 明 者	井 上	和 雄	東京都新宿区中落合2丁目7番5号	ホーヤ株式会社内
㉑ 出 願 人	ホーヤ株式会社			東京都新宿区中落合2丁目7番5号

明 細 書

1. 発明の名称

反射防止膜を有する光学部材の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 屈折率が1.65未満の光学部材上に、下記の条件を満足する第1の液状組成物を塗布後、加熱硬化させて光学膜厚 $\lambda/4$ (100~200nm)の第1層高屈折率膜を形成させる工程と、

前工程で形成された第1層高屈折率膜上に、下記の条件を満足する第2の液状組成物を塗布後、加熱硬化させて光学膜厚 $\lambda/4$ (100~200nm)の第2層低屈折率膜を形成させる工程と、を含むことを特徴とする反射防止膜を有する光学部材の製造方法。

A. 第1の液状組成物の条件

(I) 粒子径1~100nmの酸化タングステン微粒子(a成分)、アークリシドキシプロピルトリアルコキシシラン(x成分)の加水分解物、硬化剤及び溶剤を含む。

(II) (a)成分と(x)成分との二者の関係におい

て(a)成分(固形分換算)が50~85重量%、(x)成分が50~15重量%である。

B. 第2の液状組成物の条件

(I) コロイダルシリカ(b成分)、アークリシドキシプロピルトリアルコキシシラン(x成分)の加水分解物、アーマタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン(y成分)の加水分解物、硬化剤及び溶剤を含む。

(II) (x)成分及び(y)成分の加水分解物は(x)成分及び(y)成分の同時加水分解によって得られたものであり、(x)成分/(y)成分の重量比が1/1~9/1である。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は反射防止膜を有する光学部材の製造方法に関する。本発明の方法は、プラスチックレンズ等の光学部材に反射防止能を付与するために好ましく用いられる。

[従来の技術]

従来、反射防止膜を有するプラスチックレンズ

においては、蒸着法やイオンスパッタリング法等により反射防止膜が形成されている。プラスチックレンズは無機ガラスレンズと比較して基材と反射防止膜との密着性の差が大きく、また密着力が小さい等の問題点があり、さらにプラスチックレンズに無機物質の反射防止膜を例えば蒸着法で形成する場合には、高度の真空度を必要とし、製造時間が長いなどの点から生産性、経済性に問題があった。

そこで、真空蒸着法、イオンスパッタリング法に代る方法として、膜形成成分としてコロイダルシリカの如き無機化合物や有機ケイ素化合物の如き有機化合物を含有する液状コーティング組成物を塗布、加熱して反射防止膜を形成させるコーティング方法が開発されており、例えば特開昭60-23036号公報には、グリンドキシアルキルトリアルコキシシラン又は加水分解物を膜形成成分として含有する2種の液状有機コーティング組成物を用いて2層の反射防止膜を形成するに照して、基材上に設けられる第1層膜用コーティング

組成物中にチタンテトラアルコキシドの如きチタン化合物と酢酸の如き有機カルボン酸を添加することにより、耐汚染性にすぐれた反射防止膜を得る方法が開示される。

【発明が解決しようとする問題点】

前述の特開昭60-23036号公報に記載の方法によって液状コーティング組成物を2層塗布することにより得られた反射防止膜を有するプラスチックレンズは、蒸着法で得られる反射防止膜を有するレンズと比較して耐熱性などにすぐれているが、前記コーティング組成物は、凝集、結合が起りやすく、その結果、得られた反射防止膜において、膜厚の不均一、干渉色むらなどの外觀上の問題が生じ、眼鏡用レンズなどの使用に適していない問題があった。

従って本発明の目的は、膜厚の不均一、干渉色むらが起らず、耐摩損性、密着性が良好な2層反射防止膜を有する光学部材を提供することにある。

【問題点を解決するための手段】

上述の本発明の目的は、屈折率が1.65未満

り光学部材上に、下記の条件を満足する第1の液状組成物を塗布後、加熱硬化させて光学膜厚を形成させる工程と、

前工程で形成された第1層高屈折率膜上に、下記の条件を満足する第2の液状組成物を塗布後、加熱硬化させて光学膜厚 $\lambda/4$ (100~200nm)の第2層低屈折率膜を形成させる工程と、を含むことを特徴とする反射防止膜を有する光学部材の製造方法によって達成された。

A. 第1の液状組成物の条件

(I) 粒子径1~100nmの酸化タングステン微粒子(a成分)、ア-グリンドキシプロピルトリアルコキシシラン(x成分)の加水分解物、硬化剤及び溶剤を含む。

(II) (a)成分と(x)成分との二者の関係において(a)成分(固形分換算)が50~85重量%、(x)成分が50~15重量%である。

B. 第2の液状組成物の条件

(I) コロイダルシリカ(b成分)、ア-グリンドキシプロピルトリアルコキシシラン(x)成

分の加水分解物、ア-メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン(y成分)の加水分解物、硬化剤及び溶剤を含む。

(II) (x)成分及び(y)成分の加水分解物は(x)成分及び(y)成分の同時加水分解によって得られたものであり、(x)成分/(y)成分の重量比が1/1~9/1である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の方法に用いられる光学部材としては、これに限定されるものではないが、クエチレングリコールビスアクリルカーボネート(CR-39)、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等のプラスチックレンズが挙げられ、その屈折率は1.65未満に限定される。反射防止膜の膜構成が第1層高屈折率膜と第2層低屈折率膜の2層であるため、第1層膜の屈折率よりも光学部材の屈折率が低くなくては2層反射防止膜としての第1層膜の効果が発揮されない。第1層膜の主成分である酸化タングステンのみより得られる膜の屈折率は、約1.7であり、またその他の膜形成成分

を含め、第1階膜の屈折率は最大で1.65程度となるため、基材屈折率は1.65未満に限定され、1.6未満が好適である。なお光学部材としては、第1の液状組成物の塗布前に、付着性向上を目的として表面処理（例えば酸処理、アルカリ処理、プラズマ処理）を行なったものを用いることもできる。

本発明の方法の第1工程は、屈折率が1.65未満の光学部材上に、上述の条件A (I) 及びA (II) を満足する第1の液状組成物を塗布機、加熱硬化させて光学膜厚 $\lambda/4$ (100~200nm) の第1層高屈折率膜を形成させる工程である。先ず、第1の液状組成物の必須成分について規定する条件A (I) について詳説する。

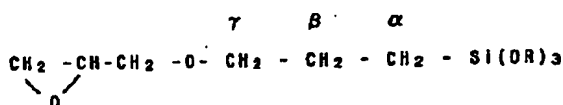
第1の液状組成物は条件A (I) から明らか
ように、酸化タングステン微粒子 (a) 成分)、
γ-グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン
(x) 成分) の加水分解物、硬化剤及び溶剤を必
須成分として含むものである。

(a) 成分すなわち酸化タングステン微粒子は高

ものである。

アーグリシドキシプロピルトリアルコキシシラン
 (X) 成分) の代表例としてアーグリシドキシプロ
 ピルトリメトキシシラン、アーグリシドキシプロ
 ビルトリエトキシシラン、アーグリシドキシプロ
 ビルトリアロポキシシラン、アーグリシドキシ
 プロピルトリブトキシシラン等が挙げられる。

その構造式は式



によって示されるものであり、 γ 位の炭素にグリシドキシ基が置換されたものであるが、このような化合物は安定であり、またグリシドキシ基と $-S-(OR)_2$ との間のポリメチレン基が長鎖のものに比べ膜硬度が高いものが得られ、本発明においてはこれらを加水分解後使用する。

第1の液状組成物は、上記の必須成分とともに硬化剤を必須成分として含有する。硬化剤としては、アルミニウムアセチルアセトネートやゾルコ

屈折率成分として用いられるものである。またその粒子径は1~100 μm に限定される。その理由は、粒子径が1 μm 未満の場合は、微粒子の安定性に欠け、硬化膜の耐久性に劣り、粒子径が100 μm を超えると、得られた反射防止膜に干渉色の色むらが発生したり、良好な透明性が得られないばかりでなく、本発明において規定された第1層高屈折率の光学膜厚の範囲(100~200nm)からはずれ、反射防止性が低下するからである。

限化タングステン微粒子を分散させるために用いられる有機溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類などがある。また、微粒子を安定させるために酢酸、硝酸、硫酸、シユウ酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、アミノ酸の各種酸を添加することができる。

また第1の被状組成物において必須成分として含まれるアグリシドキシプロビルトリアルコキシシラン (X 成分) の加水分解物は、膜形成成分として膜硬度の向上を主目的として使用される。

ニウムアセチルアセトネートなどの金属キレート化合物や酢酸ナトリウムなどの脂肪酸塩が用いられる。

第1の液状組成物は更に固形分調節剤としての溶剤を必須成分として含有する。溶剤としては、上記の必須成分を溶解し、固形分調節剤としての機能を果たすものであれば、いずれも用いられるが、特に2-アロパノール、1-ブタノール、2-メトキシエタノールなどが用いられる。

次に第1の液状組成物の必須成分の量的関係について規定する条件A(Ⅱ)について詳説する。

第1の液状組成物において酸化タングステン微粒子（粒子計1～100 μ m）（a成分）とア－グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン（x成分）の加水分解物との割合は、（a）成分（固形分換算）50～85重量%、（x）成分50～15重量%に限定される。

(a) 成分が50質量%未満で(x)成分が50質量%を超える場合には(a)成分、すなわち高屈折率成分である酸化タングステンの量が少なすぎて第

1層高屈折率膜が所望の屈折率とならないばかりでなく、(x)成分が多すぎて得られた第1層高屈折率膜上への第2の液状組成物のぬれが低下(ハツケが発生)し、第2の液状組成物を均一に塗布することができず、干渉色むらのない2層反射防止膜が得られない。また逆に(a)成分が85重量%を超え、(x)成分が15重量%未満の場合には、第1層高屈折率膜の成膜性が悪化し、また反射防止膜形成後の光学部材の耐薬液性が低下する。(a)成分が50~75重量%、(x)成分が50~25重量%であるのが特に好ましい。

なお、第1層膜形成成分を硬化するために用いられる金属キレート化合物などの硬化剤は、第1の液状組成物の固形分(すなわち第1層高屈折率膜の全膜形成成分)に対して、0.1~10重量%添加するのが好ましいが、液状組成物のポットライフ及び得られる第1層高屈折率膜の膜硬度や外観などを考慮すると1~5重量%添加するのが特に好ましい。

第1の液状組成物は、上記の必須成分とともに

布は、ディッピング法やスピンコーティング法などを用いて行なわれるが、反射防止膜形成後干渉色の色むらのない均一な膜厚に制御するためにはスピンコーティング法が好適である。

光学部材上へ塗布された第1の液状組成物を通常の加熱硬化条件下に加熱硬化することにより、第1層高屈折率膜が得られる。加熱硬化条件の1例として、例えば熱風あるいは遠赤外線により、光学部材の材質に応じて80~150℃に加熱することができる。

第1層高屈折率膜の光学膜厚(屈折率×膜厚)は、極小反射率の波長により決定されるが、極小反射率の波長が可視領域の範囲、単独に塗布、硬化時の測定では100~200nmである。

本発明の方法の第2工程は、第1工程で形成された第1層高屈折率膜上に、上述の条件B(I)及びB(II)を満足する第2の液状組成物を塗布後、加熱硬化させて光学膜厚 $\lambda/4$ (100~200nm)の第2層低屈折率膜を形成させる工程である。

溶剤やこの種の組成物に適用されている各種の添加剤を含有することができる。溶剤は、液状組成物の均一性、塗布時の液状組成物の光学部材へのぬれ性や平滑性を向上させるものであり、その例として例えばシリコン系、フッ素系などの界面活性剤が挙げられる。

また他の添加剤として、ア－グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン加水分解物の安定性(ポットライフ)の向上のため、酢酸などの有機カルボン酸を添加することもできる。

次に第1の液状組成物の調整について説明すると、第1の液状組成物は、酸化タングステン微粒子(a)成分)、ア－グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン(x)成分)の加水分解物、硬化剤及び固形分調整剤としての溶剤を、必要に応じて溶剤や酢酸等の任意成分とともに混合し、0~20℃で1時間~24時間攪拌した後、所定期間熟成することにより得られる。この液のポットライフは例えば5℃で約1カ月間である。

得られた第1の液状組成物の光学部材上への塗

まず、第2の液状組成物の必須成分について規定する条件B(I)について詳説する。

第2の液状組成物は条件B(I)から明らかのようにコロイダルシリカ(b)成分)、ア－グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン(x)成分)の加水分解物、ア－メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン(y)成分)の加水分解物、硬化剤及び溶剤を必須成分として含むものである。

コロイダルシリカ(b)成分)は低屈折率膜形成成分として用いられるものであり、水分散、アルコール分散の両者とも使用できる。その粒子径も特に制限はないが、第2層低屈折率膜の膜厚よりも小さい粒子径のものが用いられる。

ア－グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン(x)成分)の加水分解物は第1の液状組成物におけると同様に膜形成成分として使用されるものである。第2の液状組成物におけるア－グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン(x)成分)としては第1の液状組成物で用いられたものと同様のものが用いられる。ア－グリシドキシアルキ

ルトリアルコキシシランの加水分解物の中から特にア－グリシドキシプロビルトリアルコキシシランの加水分解物を選択使用する理由は第1の液状組成物において説明済であるので、重複を避けるためにその説明を省略する。

第2の液状組成物は、上記(x)成分の加水分解物とともにア－メタクリロキシプロビルトリアルコキシシラン(y)成分の加水分解物を必須成分として含有するものである。第2の液状組成物において、第1の液状組成物において用いられていない(y)成分の加水分解物を(x)成分の加水分解物とともに使用する理由は以下の通りである。

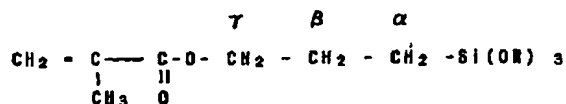
すなわち、ア－グリシドキシプロビルトリアルコキシシラン(x)成分の加水分解物は従来、有機シリケートやコロイダルシリカを含むシリコン系コート剤において耐擦傷性、密着性向上成分としても用いられるが、この加水分解物の凝集、結合のため液物性変化が著しく膜厚の不均一、干渉色むらを生じる。この凝集は硬化剤添加後に著しく進行し、膜厚が100～200nmであるコロ

イダルシリカ含有第2層低屈折率膜の耐擦傷性、密着性向上成分として(x)成分の加水分解物のみを用いた場合、反射防止膜の光学的膜厚の変化及び諸物性の变化さらに干渉色の変化、干渉色むらなどの外觀上の問題を生じる。従って第2の液状組成物においては、ア－グリシドキシプロビルトリアルコキシシラン(x)成分の加水分解物とともにア－メタクリロキシプロビルトリアルコキシシラン(y)成分の加水分解物を用い、(x)成分の加水分解物には摩擦係数の低下による耐擦傷性向上成分としての働きをさせ、(y)成分の加水分解物に液の物性の安定、及び耐擦傷性向上成分としての働きをさせるものである。

ア－メタクリロキシプロビルトリアルコキシシラン(y)成分としては、ア－メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、ア－メタクリロキシプロビルトリエトキシシラン、ア－メタクリロキシプロビルトリプロポキシシラン、ア－メタクリロキシプロビルトリブトキシシランなどが挙げられるが、第2の液状組成物において、これらの

ア－メタクリロキシプロビルトリアルコキシシラン(y)成分の加水分解物を用いる理由は、加水分解物の方が膜硬度の向上に寄与するからである。

またア－メタクリロキシプロビルトリアルコキシシラン(y)成分は構造式



によって示されるものであり、γ位の炭素にメタクリロキシ基が置換されたものであるが、このような化合物は安定であり、またメタクリロキシ基と-Si(OR)₃との間のポリメチレン基が長鎖のものに比べ膜硬度の高いものが得られ、本発明においてはこれらを加水分解後使用する。

第2の液状組成物は、第1の液状組成物と同様に硬化剤及び固形分調節剤としての溶剤を必須成分として含有するものである。用いられる硬化剤、溶剤の種類は、第1の液状組成物の場合と同様であるので、重複を避けるためにその説明を省略す

る。

次に(x)成分及び(y)成分の加水分解物の製造方法及び量的関係を規定する条件B(Ⅱ)について説明すると、(x)成分及び(y)成分の加水分解物はア－グリシドキシプロビルトリアルコキシシラン(x)成分及びア－メタクリロキシプロビルトリアルコキシシラン(y)成分の混合物を同時に加水分解処理することにより得られたものであることを要する。その理由は、上記2種の有機シラン化合物をそれぞれ単独で加水分解後、得られた2種の加水分解物をコロイダルシリカに添加して第2の液状組成物を得た場合には、第2の液状組成物にくもりやゲル化が生じかつ(y)成分の効果が減少するからである。

また(x)成分/(y)成分の重量比は、1/1～9/1に限定される。重量比が1/1未満であると、得られた反射防止膜を有する光学部材の耐擦傷性が低下し、9/1を超えると液の安定性及び液物性が低下するからである。この重量比は1/1～5/1であるのが実用的には好ましい。

第2の液状組成物も、第1の液状組成物と同様に、任意成分として増剤やこの種の組成物に慣用されている各種添加剤（例えば酢酸等）を含有することができる。これらの任意成分の添加量等の条件も第1の液状組成物における条件とほぼ同様である。

次に第2の液状組成物の調製法について説明すると、第2の液状組成物は、 γ -グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン（(x)成分）と α -メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン（(y)成分）とを混合攪拌機、塩酸等の触媒の存在下に両者を加水分解して得られた溶液をコロイダルシリカと混合し、更に硬化剤、固形分調節剤としての増剤を、必要に応じて増剤、酢酸等の任意成分とともに加え、これらを混合、攪拌することにより得られる。

上で得られた第2の液状組成物の光学部材上への塗布は第1の液状組成物の場合と同様にディッピング法やスピンコーティング法などを用いて行なわれるが、スピンコーティング法が好ましい。

いながら温度を10～20℃に保持し、0.6規定塩酸2.0gを滴下し、滴下終了後、水冷しながら2昼夜攪拌を行ない、GHを含有する2-メトキシエタノール溶液80gを得た。

(II) 第2の液状組成物用 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランと α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランとの同時加水分解物（以下GMHと略称する）は以下のようにして調製した。即ち、Gと α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（以下Mと略称する）とをG/Mの重量比1/1.3/1.5/1.7/1.9/1となるようにそれぞれ混合し、その混合物を0.2モルとり、これに水を10.8g加え、更に2-メトキシエタノールを加え78.0gの混合物を得た。水浴で冷却した後、攪拌を行ないながら温度を10～20℃保持し、0.6規定塩酸2.0gを滴下し、滴下終了後、水冷しながら2昼夜攪拌を行ない、GMHを含有する2-メトキシエタノール溶液80gを得た。

(2) 第1の液状組成物（第1層高屈折率膜用液

光学部材上に塗布された第2の液状組成物の加熱硬化も第1の液状組成物の場合と同様の条件下に行なわれる。

第2層低屈折率膜の光学膜厚も第1層高屈折率膜の場合と同様に設定され、100～200nmである。

以上詳述したように、本発明の方法により、第1層高屈折率膜と第2層低屈折率膜とからなる $\lambda/4 - \lambda/4$ 2層反射防止膜を有する光学部材が製造される。

[実施例]

以下、実施例により本発明を更に説明する。

(1) 加水分解物の調製

(I) 第1の液状組成物用 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物（以下GHと略称する）は以下のようにして調製した。即ち、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（以下Gと略称する）0.2モルに水を10.8g、これに2-メトキシエタノールを加え78gの混合物を得た。水浴で冷却した後、攪拌を行な

状組成物）の調製

(I) 液状組成物A-1～A-5

上の(1)～(I)で得られたGHの2-メトキシエタノール溶液を表1に示す量を取り、これを酢酸3.0gとともに2-メトキシエタノール中に添加し攪拌した後、水分散酸化タングステンゾル（固形分28.3%、平均粒子計10ミクロン）を表1に示す量添加し、さらに増剤としてフッ素系界面活性剤（住友スリーエム調製フロラードFC-170C）を10%含有する2-メトキシエタノール溶液0.8g及び硬化剤としてのアルミニウムアセチルアセトネート0.15gを添加し、室温で4時間攪拌した。得られた混合物を20℃に保持して2日間熟成して、液状組成物A-1～A-5（各液状組成物の全量は80.0gである）を得た。これらの組成物において、水分散酸化タングステンゾル（固形分換算）/Gの重量比は29/71～75/25の範囲内である。

(II) 液状組成物A-6

GHの2-メトキシエタノール溶液を用いなかった以外は上の(I)の液状組成物A-1~A-5と同様の方法で液状組成物A-7〔水分散酸化タングステンゾル(固形分換算)/G=1.0/0〕を得た。

(3) 第2の液状組成物(第2層低屈折率膜用液状組成物)の調製

(I) 液状組成物B-1~B-7

水分散コロイダルシリカ(触媒化成工業機S1-40、粒子径16~20 μ m、 SiO_2 40%…表2においてWCSと表示されている)を表2に示す量を取り、これに上の(1)~(II)で調製したGMH(ア-グリシドキシプロピトリメトキシシランとア-メタクリロキシプロピトリメトキシシランとの同時加水分解物)の2-メトキシエタノール溶液を攪拌しながら表2に示す量だけ順早く添加し、さらに酢酸0.5g、2-メトキシエタノール23.0g、2-プロパノール5.0g、n-ブタノール18.0gの順に添加、30分攪拌し、次いで溶液を水冷しながらアルミ

水分散コロイダルシリカを使用せずに第2の液状組成物を調製した。すなわち、2-メトキシエタノール16.5gへ酢酸0.5g、上の(1)~(II)で調製したGMH溶液(G/M重量比=3/1)3.0g、2-プロパノール3.5g、n-ブタノール13.0g、フッ素系界面活性剤(10%FC-170C)0.05g、アルミニウムアセチルアセトネート0.1gの順に攪拌を行ないながら添加し、室温で4時間攪拌を行ない、さらに20℃に保持し、膜形成成分がGMHのみの液状組成物B-10を得た。

(V) 液状組成物B-11

水分散コロイダルシリカの代わりにアルコール分散コロイダルシリカを用い、GMH溶液を用いずに第2の液状組成物を調製した。すなわち、2-プロパノール34.5gへアルコール分散コロイダルシリカ(触媒化成工業機製オスカル1432、2-プロパノール分散、粒子径10~20 μ m、 SiO_2 含量30%)6.08g、アルミニウムアセチルアセトネート0.05g、フッ素系界面

ニウムアセチルアセトネート0.1g、フッ素系界面活性剤(10%FC-170C)0.05gを添加し、4時間攪拌を行ない、コロイダルシリカ(固形分換算)/G/Mの重量比が表2に示したような値となる液状組成物B-1~B-7を得た。

(II) 液状組成物B-8

GMHの溶液の代わりにGH(ア-グリシドキシプロピトリメトキシシラン加水分解物)溶液を用いた以外は上の(I)の組成物B-1~B-7と同様に、表2に示したようにコロイダルシリカ(固形分換算)/G/Mの重量比が1/2/0である液状組成物B-8を得た。

(III) 液状組成物B-9

水分散コロイダルシリカを用いなかったこと及びGMH溶液の代わりにGH溶液を用いたこと以外は上の(I)の液状組成物B-1~B-7と同様に、膜形成成分がGHのみの液状組成物B-9を得た。

(IV) 液状組成物B-10

活性剤(10%FC-170C)0.1gを順に添加混合し、さらに4時間、室温で攪拌を行ない液状組成物B-11を得た。

(4) 光学部材上への塗膜形成

(I) 10%NaOH水溶液に浸漬後、水、2-プロパノール、フロンソルブで洗浄したウエチレングリコールビスアリルカーボネート重合体レンズ(CR-39プラノレンズ)に上の(2)で調製した第1層高屈折率膜用液状組成物A-1~A-6を表1に示したスピンコート条件で塗布した後、120℃で2時間加熱硬化させて高屈折率膜単独の膜性能を調べた。得られた高屈折率膜の反射率、光学膜厚を表1に示した。

表 7 第1層膜

液状組成物	水分散 酸化タンゴスチン ゾル (g)	GH801n (g)	酸化タンゴスチン /g (重量比)	スピン コート 条件 【回転数】 (rpm) × 30秒	第1層膜性能 (120℃、2時間硬化)		
					反射率 (両面)	nd (nm)	
比	A-1	3.4	4.0	29/71	2000	9.4	150
較	A-2	4.0	3.0	39/61	1500	10.1	140
本	A-3	5.0	2.5	49/51	1300	11.0	140
発	A-4	5.3	1.7	60/40	1300	11.9	110
明	A-5	6.4	1.0	75/25	1300	12.7	110
比	A-6	6.4	—	100/0	1000	14.7	≤100 以下

GH801n : T-グリンドキシアプロピトリメトキシシラン (G) の加水分解溶液 (G: 2モルの加水分

分解溶液全量80.0g)

R_{max} : 極大反射率

nd : 光学膜厚 (屈折率読厚)

(Ⅱ) 第2層低屈折率膜単独の膜性能を調べるために、(Ⅰ)と同様に前処理されたCR-39プラノレンズに上の(3)で調製した第2層低屈折率膜用液状組成物B-1~B-11を表2に示したスピンコート条件で塗布した後、120℃で2時間加熱硬化させてCR-39プラノレンズ上に直接低屈折率膜を形成させた。

得られた低屈折率膜の光学膜厚、耐擦傷性を表2に示した。

比較の液状組成物B-7より得られた膜は白化した。

表2 第2層膜

液状組成物 No.	WCS (g)	GMHsoln. (g)	SiO ₂ /G/M (重量比)	スピン コート 条件 [回転数] (rpm) × 30秒	第2層膜性能 (120℃、2時間硬化)	
					nd (m)	耐熱屈折 SW
B-1	2.5	2.2	3/3/1	2000	120 ~140	4
B-2	2.1	2.8	2/3/1	"	150 ~170	4
B-3	"	"	1/1/1	"	140 ~160	4
B-4	"	"	3/5/1	"	"	4
B-5	"	"	4/7/1	"	"	4
B-6	"	"	5/9/1	"	"	4
B-7	1.3	3.4	1/3/1	"	—	—
B-8	2.1	GMHsoln. 2.8	1/2/0	"	140 ~160	4
B-9	—	GMHsoln. 4.2	0/1/0	"	130 ~150	5
B-10	—	3.0	0/3/1	2000	140 ~160	4
B-11	ACS 6.0	—	1/0/0	600	130	1

WCS : 本発明コロイダルシリカ (SiO₂ 40%, 粒子径 16~20 μm)
 ACS : 2-アロパノール分散コロイダルシリカ (SiO₂ 30%, 粒子径 10~20 μm)
 GMHsoln. : 7-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (G) と γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (M) の同時加水分解物溶液 (1g) + (M) 0.2モルの同時加水分解物溶液、全量 40.0g)

GMHsoln. : Gの加水分解物溶液
 MHsoln. : Mの加水分解物溶液
 nd : 光学密度 (屈折率×膜厚)
 SW : スチールロール硬度

(Ⅱ)(Ⅰ)と同様に前処理されたCR-39ブラノレンズに上の(2)で調製された第1層高屈折率膜用液状組成物A-1~A-6を表3に示したスピンコート条件で塗布した後、120℃で20分加熱硬化させて第1層高屈折率膜を形成させ、次いで該第1層高屈折率膜上に、上の(3)で調製された第2層低屈折率膜用液状組成物B-1~B-11を表3に示したスピンコート条件で塗布した後、120℃で2時間加熱硬化させて第2層高屈折率膜を形成させて、反射防止膜C-1~C-15を有するCR-39ブラノレンズを得た。

得られた反射防止膜の物性値は、表3に示した。

表3より第1の液状組成物の及び第2の液状組成物共に本発明に規定された範囲内のものを用いて得られた反射防止膜C-3~C-5及びC-7~C-11は反射率、耐熱屈折性、付着性、耐光性、外観の試験項目において優れた値を示した。これは、用いられた第1の液状組成物及び第2の液状組成物の少なくとも1万が本発明に規定された範囲外である反射防止膜C-1、C-2、C-6及

びC-12~C-15が、均一な反射防止膜形成不能であったり、いずれかの試験項目において不満足な結果を与えていることと好対照であり、本発明の方法により得られた反射防止膜の優秀性が立証された。

以下参照

表3

反射防止膜 No.		2層反射防止膜の膜構成				反射防止膜の性能 (第1層膜: 120℃・20分、第2層膜: 120℃・2時間)						
		第 1 層 膜		第 2 層 膜		反 射 率 (両 面)		耐 擦 傷 性 (SW)	付 着 性	耐 光 性	外 観 (2日後)	外 観 (1ヶ月後)
		液状組成物 No.	スピン コート 条件(rpm)	液状組成物 No.	スピン コート 条件(rpm)	Rain (%)	λain (nm)					
比較品	C-1	A-1	2000	B-4	2000	—	—	—	—	—	×	×
	C-2	A-2	1500	B-4	2000	—	—	—	—	—	×	×
本発明品	C-3	A-3	1300	"	"	4.8	610	4	100/100	○	○	○
	C-4	A-4	"	"	"	4.6	580	"	"	○	○	○
	C-5	A-5	"	"	"	4.1	590	"	"	○	○	○
比較品	C-6	A-6	1000	"	"	4.1	550	1	—	—	—	—
本発明品	C-7	A-3	1300	B-1	"	4.2	580	4	100/100	○	○	○
	C-8	"	"	B-2	"	4.7	610	"	"	○	○	○
	C-9	"	"	B-3	"	4.7	610	"	"	○	○	○
	C-10	"	"	B-5	"	4.8	590	"	"	○	○	○
	C-11	"	"	B-6	"	4.8	590	"	"	○	○	○
比較品	C-12	"	"	B-8	"	5.0	610	"	"	○	○	×
	C-13	"	"	B-9	"	5.1	630	"	"	△	○	×
	C-14	"	"	B-10	"	5.1	590	"	"	△	○	×
	C-15	"	"	B-11	600	2.6	570	1	—	—	—	—

(5) 試験方法

本発明により得られた反射防止膜を有するCR-39レンズの性能は、下記の方法に従い測定した。

5-1 反射率

両面コートしたCR-39プラノレンズの極大反射率 (R_{max})、極小反射率 (R_{min})、極小波長 (λ_{min}) は日立製作所製340自記分光光度計を用いて380nm~800nmの領域の分光反射率曲線により測定した (なお、本発明の2層反射防止膜の分光反射率曲線の極小波長は可視領域 (400~800nm) において1ヶ所のみしか存在しない)。

また、光学膜厚は第1層膜及び第2層膜をそれぞれ単層で反射防止膜製造と同一条件で形成した場合において、その分光反射率曲線より得られた結果より計算した。

5-2 耐擦傷性テスト

— スチールウール (SW) テスト —

1㎡当たり1kgの荷重をかけた#0000のステ

ールウールでコート面を10ストロークこすり、傷つき具合を肉眼観察し、下記判定基準で耐擦傷性を評価した。

判定基準 5: 良好

4: CR-39レンズ素材より傷が少ない (ほぼ良好)

3: CR-39レンズ素材と同程度の傷

2: 傷非常に多い

1: 反射防止膜の傷による割傷

5-3 付着性テスト

— クロスカット (セロハンテープ剥離) テスト —
反射防止膜に1mm間隔の基材に達する切断線を縦、横それぞれ11本、ナイフで入れて1mm²の目数を100個つくり、その上にセロハンテープを貼りつけ、急激にはがす。

判定基準例

100/100: 剥離目の数0を意味する。

80/100: 剥離目の数20を意味する。

5-4 耐光性テスト

キセノンロングライフウエザメータWEL-25AX (スガ試験機製) を用い、250時間、照射を行ない、極小波長の変化を5-1の方法で測定した。

判定基準：極小波長変化 (テスト前の極小波長との差)

○：0～5nm

△：5～10nm

×：10nm～

5-5 外観

液状組成物調製後2日後の液と5でに保存した1ヶ月後の同一の液状組成物液を用いて反射防止膜を作成し外観を肉眼観察により評価した。

○：良好

×①：第2層膜がほとんど形成されていない。

×②：反射防止膜中に反射防止性のない点状の部分が存在し、干渉色むらが多い。

【発明の効果】

以上述べたように、本発明によれば、膜厚の不均一、干渉色むらが起らず、耐膜傷性、密着性が良好な2層反射防止膜を有する光学部材を提供することができた。また本発明で用いたコーティング組成物は、ポットライフが長く貯蔵安定性にも優れている。

出願人 ホーヤ株式会社